

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Patentschrift
①1 DE 3841422 C2

②1 Aktenzeichen: P 38 41 422 8-45
②2 Anmeldetag: 8. 12. 88
④3 Offenlegungstag: 22. 6. 89
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 2. 91

⑤1 Int. Cl. 5:
B 05 D 7/26

B 05 D 3/06
C 09 D 133/00
C 09 D 167/06
C 09 D 175/14
C 09 D 109/00
C 09 D 163/10
C 09 D 161/14
G 03 F 7/027

DE 3841422 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
08.12.87 JP 311651/87 13.06.88 JP 144985/88

⑦3 Patentinhaber:
Kansai Paint Co., Ltd., Amagasaki, Hyogo, JP

⑦4 Vertreter:
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,
D., Dr.phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000
München

⑦2 Erfinder:
Iwasawa, Naozumi, Hiratsuka, Kanagawa, JP;
Isozaki, Osamu, Yokohama, Kanagawa, JP

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 45 04 609

⑤4 Verfahren zur Bildung eines ausgehärteten Beschichtungsfilms

DE 3841422 C2

günstigen Effekte: (1) er macht das Harz wasserlöslich oder in Wasser dispergierbar; (2) er katalysiert die Vernetzung des Beschichtungsfilmes in der Aushärtungsstufe; und (3) er wird aufgrund eines Hofmann-Abbaus aus dem Beschichtungsfilm eliminiert, der nach der vernetzenden Aushärtung des Beschichtungsfilmes durch Erhitzen leicht bewirkt wird; so kann eine Verschlechterung verschiedener Verhaltenseigenschaften, wie Wasser- und chemische Beständigkeit, des ausgehärteten Beschichtungsfilmes vermieden werden. Beschichtungsfilme können somit leicht vermieden werden, und nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können ausgehärtete Beschichtungsfilme mit guten Verhaltenseigenschaften, wie gute Wasser- und chemische Beständigkeit, erhalten werden.

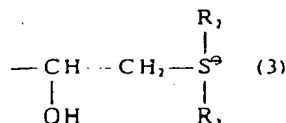
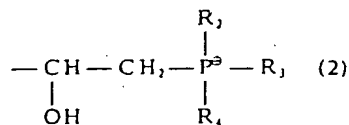
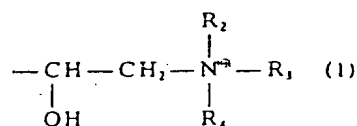
Wenn das Harz mit polymerisierbaren, ungesättigten und aprotischen, Onium-haltigen Gruppen ein aromatisches Epoxyharzderivat ist, das 0,3 bis 10 Mol pro kg Harz der polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen und 0,1 bis 3 Mol pro kg Harz der Onium-haltigen Gruppen enthält, dann kann sich der Aushärtung des Harzes unter Zugabe eines Photopolymerisationsinitiators durch Vernetzung mittels aktinischer Strahlung das Herauslösen der unbelichteten Gebiete mit Wasser oder einer wäßrigen, verdünnten Säurelösung als Entwickler anschließen. Wenn der Beschichtungsfilm in diesem Fall nach der vernetzenden Aushärtung unter aktinischer Strahlung einer Nachhärtung unterworfen wird, erhält er u. a. eine gute Lötbarkeit, Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und Haftung an dem Substrat, was den Film als einen mit Muster versehenen Resistfilm besonders wünschenswert macht.

Erfindungsgemäß wird ein Harz verwendet, das polymerisierbare, ungesättigte und aprotische, Onium-haltige Gruppen der obigen Formel (I) enthält und in Wasser löslich oder dispergierbar ist. Jedes Harz, das polymerisierbare, ungesättigte und Onium-haltige Gruppen der obigen Formel (I) enthält, kann ohne besondere Beschränkung verwendet werden, und das Harz kann ein bekanntes Acryl-, Polyester-, Urethan-, Polybutadien-, Alkyd-, Epoxy- oder Phenolharz sein, wobei Acryl-, Polyester- und Epoxyharze bevorzugt werden. Erfindungsgemäß werden Harze, deren Hydroxylgruppe an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist, vom Standpunkt der Aushärtbarkeit besonders bevorzugt. Das Molekulargewicht des Harzes ist nicht kritisch. Im allgemeinen sollte jedoch das Molekulargewicht des Harzes, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC), vorzugsweise 250 bis 100 000, insbesondere 400 bis 50 000, und ganz besonders 500 bis 20 000, betragen. Ein Molekulargewicht über dem oberen Bereich ist unzweckmäßig, da es möglicherweise Beschichtungszusammensetzungen mit schlechterer Verarbeitbarkeit liefert.

Als oben genannte polymerisierbare, ungesättigte Gruppe geeignet sind Acryloyl-, Methacryloyl-, Itaconoyl-, Maleoyl-, Fumaroyl-, Crotonoyl-, Acrylamido-, Methacrylamido-, Cinnamoyl-, Vinyl-, Allyl- und ähnliche Gruppen, vorzugsweise Acryloyl-, und Acrylamidogruppen.

Die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe kann entweder in den Harzanteil, der als Kation des Oniumsalzes dient, oder in das Anion des Oniumsalzes einverleibt werden. Im letzteren Fall wird eine organische Carbonsäure mit einer polymerisierbaren, ungesättigten Gruppe verwendet, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure-monoalkyl-(C₁—C₆)ester, Fumarsäure-monoalkyl-(C₁—C₆)ester, Itaconsäure-monoalkyl-(C₁—C₆)ester.

Die aprotische, Oniumhaltige Gruppe, die die obige Formel (I) hat, muß so gebaut sein, daß das Kohlenstoffatom in β -Stellung zum Oniumsalz-bildenden Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom ein sekundäres Kohlenstoffatom mit einer Hydroxylgruppe ist. Ein derartiges aprotisches Oniumsalz ist ein quaternäres Ammoniumsalz, ein quaternäres Phosphoniumsalz oder ein tertiäres Sulfoniumsalz. Besondere Beispiele des Kations in der aprotischen, Onium-haltige Gruppe sind wie folgt:



In den obigen Formeln sind R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden und jeweils eine organische Gruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen. Die organischen Gruppen R₂ und R₃ oder R₂, R₃ und R₄ können gemeinsam und zusammen mit dem benachbarten Stickstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom eine heterocyclische Gruppe bilden.

Die durch R₂, R₃ und R₄ dargestellten organischen Gruppen mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen sind auf keine besondere Art beschränkt, vorausgesetzt, sie stören die Ionisierung der Ammonium-, Phosphonium- oder

erfolgen, wie z. B. durch (i) Additionsreaktion zwischen der Carboxy- und Epoxygruppe, (ii) Additionsreaktion zwischen der Hydroxy- und Epoxygruppe, (iii) Veresterungsreaktion zwischen der Hydroxy- und Carboxygruppe, (iv) Additionsreaktion zwischen der Isocyanat- und Hydroxygruppe, (v) Halbveresterungsreaktion zwischen der Hydroxygruppe und dem Säureanhydrid oder (vi) Esteraustauschreaktion zwischen der Hydroxy- und Estergruppe. Die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe kann entweder in einer Verbindung mit einer derartigen funktionellen Gruppe der obengenannten Art oder im Harz oder in beiden enthalten sein.

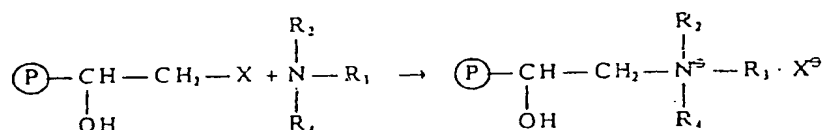
Die Reaktionen (i), (ii) und (iv), die für die oben genannten Reaktionen typisch sind, werden im folgenden genauer beschrieben.

Als Verbindung, die die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe und Carboxygruppe enthält und in der obigen Reaktion (i) verwendbar ist, können genannt werden (Meth)acrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäuremonoalkylester, Maleinsäuremonoalkylester und Fumarsäuremonoalkylester. Als Verbindung, die die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe und Hydroxygruppe enthält und in der obigen Reaktion (ii) verwendet werden kann, können z. B. 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, Allylalkohol, N-Methylol(meth)acrylamid und ähnliche einwertige Alkohole mit einer polymerisierbaren, ungesättigten Gruppe genannt werden. Als Verbindung, die die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe und Isocyanatgruppe enthält und in der obigen Reaktion (iv) verwendbar ist, können äquimolare Addukte zwischen den oben genannten einwertigen Alkoholen, die die polymerisierbare, ungesättigte Gruppe enthalten, und einer Diisocyanatverbindung, wie Tolyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, und α, α -Dimethyl-n-isopropenylbenzylisocyanat genannt werden.

Die Einführung der Onium-haltigen Gruppe in das Harz kann z. B. nach der im folgenden erwähnten Methode (a) oder (b) erfolgen.

(a) Das Verfahren umfaßt die Umsetzung eines eine 2-Halogen-1-hydroxyethylgruppe enthaltenden Harzes mit einem tertiären Amin, einem Phosphin oder Thioether in Anwesenheit oder Abwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels, die anschließende Umwandlung des Halogenatoms durch Anionenaustausch in eine Hydroxylgruppe und die Umsetzung des erhaltenen Harzes mit einer organischen Säure.

Wenn die mit dem Harz umzusetzende Verbindung ein tertiäres Amin ist, kann die obige Reaktion durch die folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



In der obigen Gleichung ist $\textcircled{\text{P}}$ der Basisteil des Harzes, X ist ein Halogenatom, und R_2 , R_3 und R_4 sind wie oben definiert.

Wenn anstelle des tertiärenamins ein Phosphin verwendet wird, wird anstelle von N in der obigen Gleichung P eingesetzt, und bei Verwendung eines Thioethers anstelle des tertiärenamins wird in der obigen Gleichung N durch S ersetzt und der Teil $-\text{R}_4$ wird weggelassen.

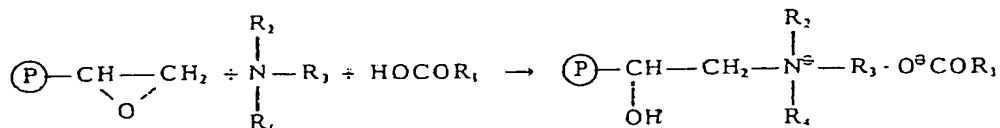
Die oben genannte Reaktion zwischen dem Harz und dem tertiären Amin, Phosphin oder Thioether erfolgt durch Erhitzen auf 100 bis 150°C. Diese Reaktion ist in 1 bis 20 h beendet.

Die Substitution des Halogenatoms durch eine Hydroxylgruppe kann z. B. erfolgen, indem man das zu behandelnde Harz durch eine Schicht eines üblichen Anionenaustauscherharzes leitet, und zwar z. B. in Form von Perlen.

Die Reaktion zwischen dem so erhaltenen hydroxysubstituierten Harz und der organischen Säure erfolgt leicht, wenn beide Reaktionsteilnehmer bei Raumtemperatur miteinander in Berührung gebracht werden.

(b) Das Verfahren umfaßt die Umsetzung eines eine 1,2-Epoxygruppe enthaltenden Harzes gleichzeitig mit einem tertiären Amin, Phosphin oder Thioether und einer organischen Säure in Anwesenheit oder Abwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels.

Wenn die mit dem Harz umzusetzende Verbindung ein tertiäres Amin ist, kann die obige Reaktion durch die folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden:



In der obigen Gleichung sind R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und $\textcircled{\text{P}}$ wie oben definiert.

Wenn anstelle des tertiärenamins ein Phosphin bzw. ein Thioether verwendet wird, dann erhält man die entsprechenden Reaktionsgleichungen wie oben für Methode (a) erläutert, nämlich, indem man N durch P ersetzt bzw. N durch S ersetzt und den Teil $-\text{R}_4$ wegläßt.

Die obige Reaktion zwischen dem Harz, tertiären Amin und der organischen Säure erfolgt unter Erhitzen auf 40 bis 80°C; sie ist in 1 bis 20 h beendet.

Als inertes, organisches Lösungsmittel zur Verwendung im obigen Verfahren (a) bzw. (b) kann man z. B. nennen: Etheralkohollösungsmittel, wie Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonoethylether und Diethylengly-

teilen, die ein Laufen verhindern, enthalten. Als färbende Pigmente, Füllmittel, Rostschutzpigmente und Farbstoffe können die auf dem Gebiet der Farben und Tinten üblicherweise verwendeten, vorzugsweise in einer Gesamtmenge von höchstens 50 Gew.-%, insbesondere höchstens 30 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, verwendet werden. Die polyfunktionellen Vinylmonomeren oder Oligomeren unterstützen die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungsfilme; sie umfassen u. a. Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, Dipentaerythrit(meth)acrylat, Norbornen-di(meth)acrylat und Tricyclodecandimethanol-di(meth)acrylat. Diese polyfunktionellen Vinylmonomeren oder Oligomeren und/oder die thermoplastischen Polymeren werden vorzugsweise in einer Menge von höchstens 30 Gew.-%, bezogen auf das Feststoffgehalt der Beschichtungszusammensetzung, verwendet.

Erfindungsgemäß werden die Beschichtungsfilme, die aus dem obigen Harz hergestellt sind oder dieses als Hauptkomponente enthalten, ausgehärtet, indem man sie aktinischer Strahlung, z. B. UV-Licht, oder Elektronenstrahlen zwecks Vernetzung aussetzt und sie dann auf eine Temperatur von mindestens 80°C erhitzt. Auf diese Weise werden die Onium-Teile, die im ausgehärteten Beschichtungsfilm verbleiben und die die Wasser- und chemische Beständigkeit und andere Eigenschaften des Films beeinträchtigen, thermisch zersetzt, wodurch der ausgehärtete Beschichtungsfilm eine gute Wasser- und chemische Beständigkeit und andere Verhaltenseigenschaften erhält.

Als Quelle der aktinischen Strahlung kann jede bisher dafür bekannte Quelle, wie UV-Licht, verwendet werden. Am zweckmäßigsten ist eine 1 bis 10 kW (Ultra)Hochdruck-Quecksilberlampe. Eine Quecksilberlampe, eine chemische Lampe, Sonnenlicht, eine Bogenlampe, Xenonlampe oder ähnliches ist ebenfalls verwendbar. Die Beschichtungsfilme werden mit der aktinischen Strahlung in einer für die Aushärtung, notwendigen Dosis, gewöhnlich 10 bis 2000 mJ/cm², bestrahlt. Wo die Beschichtungszusammensetzung keinerlei Pigment enthält, sollte die Dosis vorzugsweise 50 bis 200 mJ/cm² betragen, und in Fällen, wo die Zusammensetzung ein oder mehrere Pigmente enthält, sollte die Dosis vorzugsweise 100 bis 800 mJ/cm² betragen.

Als Elektronenstrahlbeschleuniger für die Bestrahlung der Beschichtungsfilme mit Elektronenstrahlen können z. B. genannt werden: Cockcroft-Beschleuniger, Cockcroft-Walton-Beschleuniger, Beschleuniger vom Resonanztransformator-Typ, Transformator-Typ, Transformator mit isoliertem Kern, Dynamitron-, linearer Filament-, Breitstrahl-, Flächenstrahl-, Kathoden- und Hochfrequenz-Beschleuniger. Die Elektronenstrahl-Dosis ist nicht kritisch, vorausgesetzt, sie reicht zum Aushärten der Beschichtungsfilme aus. Im allgemeinen ist es jedoch ratsam, die Beschichtungsfilme mit 0,5 bis 20 Mrad Elektronenstrahlen bei 100 bis 2000 keV zu bestrahlen. Die Elektronenstrahl-Bestrahlung sollte vorzugsweise in einer Atmosphäre eines inerten Gases durchgeführt werden.

Die oben erwähnte Bestrahlung mit aktinischer Strahlung oder Elektronenstrahlen leitet die Radikalpolymerisation innerhalb der polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen im Harz ein, wodurch die Beschichtungsfilme vernetzt und ausgehärtet werden.

Die in obiger Weise erhaltenen vernetzten und ausgehärteten Beschichtungsfilme werden dann bei einer Temperatur von mindestens 80°C, vorzugsweise bei 120 bis 200°C, vorzugsweise für eine Dauer nicht unter 5 min, insbesondere 10 bis 60 min, einer Wärmebehandlung unterworfen.

Erfindungsgemäß können die Beschichtungsfilme schnell vernetzt und ausgehärtet werden, und die erhaltenen vernetzten, ausgehärteten Beschichtungsfilme haben gute Verhaltenseigenschaften, wie Wasser- und chemische Beständigkeit.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum Aushärten einer durch UV-Licht aushärtbaren Tinte (Druckfarbe) auf Wasserbasis, von bei niedriger Temperatur aushärtenden Farben auf Wasserbasis usw. angewendet werden.

Bei der Bildung der Resistfilme nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird als Harz, das eine polymerisierbare, ungesättigte Gruppe und eine Onium-haltige Gruppe (Formel (I)) enthält, vorzugsweise ein aromatisches Epoxyharzderivat, hergestellt durch Einführung der polymerisierbaren, ungesättigten Gruppe und der Onium-haltigen Gruppe in das aromatische Epoxyharz, verwendet. Typische derartige aromatische Epoxyharze sind die Diglycidylether, abgeleitet von aromatischen Bisphenolen, wie Bisphenol A, Bisphenol F und Bisphenol S. Polymere aus solchen Diglycidylethern und die oben genannten Bisphenole, Epoxyharze vom Phenol-Novolak-Typ, vom Kresol-Novolak-Typ, Triglycidylisocyanurat und kernhalogenierte Derivate derselben. Es kann auch eine teilweise Modifikation dieser Epoxyharze, z. B. mit Benzoesäure, durchgeführt werden. Vom Standpunkt der Reaktionsfähigkeit sollte das aromatische Epoxyharz vorzugsweise einen Epoxygruppengehalt von mindestens 0,1 Mol pro kg Harz aufweisen. Das Molekulargewicht des Harzes ist nicht kritisch. Damit die Beschichtungsfilme, z. B. Resistfilme, schneller gegenüber Berührung trocken sind, sollte das Harz jedoch vorzugsweise ein Spitzenmolekulargewicht von 500 oder mehr, bestimmt durch GPC, aufweisen, während das Spitzenmolekulargewicht von Standpunkt des Verhaltens der Beschichtung vorzugsweise höchstens 5000 betragen sollte.

Zur Bildung von Resistfilmen liegt der Gehalt an polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen vorzugsweise im Bereich von 0,3 bis 10 Mol, insbesondere 0,5 bis 5 Mol, pro kg Harzfeststoffe des aromatischen Epoxyharzderivates. Der Gehalt an Onium-haltigen Gruppen (Formel (I)) sollte vorzugsweise zwischen 0,1 bis 3 Mol, insbesondere 0,3 bis 2 Mol, pro kg Harzfeststoffe, betragen.

Zur Bildung von Resistfilmen wird die Zusammensetzung, die das oben genannte aromatische Epoxyharzderivat enthält, gegebenenfalls durch einen Photopolymerisationsinitiator ergänzt, zuerst durch Sprühbeschichtung, Aufstreichen, Walzenbeschichtung, Eintauchen, Siebdruck oder ähnliche übliche Verfahren, gewöhnlich in einer trockenen Filmdicke von 10 bis 100 µm, aufgebracht. Dann werden die unausgehärteten Beschichtungsfilme mit aktinischer Strahlung, z. B. UV-Licht, oder Elektronenstrahlen zwecks Aushärtung durch Vernetzung bestrahlt. Das anschließende Erhitzen auf eine Temperatur von mindestens 80°C in oben beschriebener Weise läßt die Additionsreaktion zwischen den im Harz verbleibenden, ungesättigten Gruppen und Hydroxygruppen fortschreiten, wodurch Beschichtungsfilme mit einer höheren Vernetzungsdichte gebildet werden und gleichzeitig die

eine polierte Gußstahlplatte in einer Naßfilmdicke von 100 µm aufgebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels durch 30 min langes Erhitzen auf 60°C wurde der Film durch Bestrahlen mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe mit einer Lichtmenge von 200 mJ/cm² ausgehärtet und zur Bildung des endgültigen Beschichtungsfilmes 10 min auf 130°C erhitzt.

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

In den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wurde das abschließende Erhitzen von Beispiel 1 bis 3 weggelassen. Vergleichsbeispiel 1 entspricht Beispiel 1, ebenso wie Vergleichsbeispiel 2 und 3 Beispiel 2 bzw. 3 entspricht.

Vergleichsbeispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch 62 Teile Monoethanolamin anstelle der 60 Teile Essigsäure und 89 Teile Dimethylaminoethanol verwendet wurden und 60 Teile Essigsäure zusammen mit dem entionisierten Wasser zur Harzlösung zugegeben wurden, was eine wäßrige Lösung mit einem Gehalt an nicht-flüchtigem Material von 10% ergab.

Die in den obigen Beispielen 1 bis 3 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen, beschichteten Platten wurden auf Wasser- und chemische Beständigkeit (Alkali- und Säurebeständigkeit) getestet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Testmethoden

Wasserbeständigkeit: Eintauchen in entionisiertes Wasser (40°C, 7 Tage)

Alkalibeständigkeit: Eintauchen in 5-%ige wäßrige Natriumhydroxidlösung (30°C, 8 h)

Säurebeständigkeit: Eintauchen in 5-%ige wäßrige Schwefelsäure (30°C, 8 h)

Tabelle 1

	Wasserbeständigkeit	Alkalibeständigkeit	Säurebeständigkeit
Beispiel			
1	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
2	keine Veränderung	keine Veränderung	keine Veränderung
3	keine Veränderung	leichte Verfärbung	keine Veränderung
Vergleichsbeispiel			
1	Weißwerden	Verfärbung	Weißwerden und Blasenbildung
2	Weißwerden und Quellen	Verfärbung und Blasenbildung	Weißwerden und Blasenbildung
3	halbes Auflösen	Auflösung	Auflösung
4	Blasenbildung	Verfärbung	Weißwerden und Blasenbildung

Beispiele 4 bis 8 und Vergleichsbeispiele 5 bis 8

Aromatische Epoxyharzderivate wurden nach den im folgenden in Herstellungsbeispiel 1 bis 5 und Vergleichsbeispiel 1 bis 4 beschriebenen Methode hergestellt.

Herstellung aromatischer Epoxyharzderivate

Herstellungsbeispiel 1

	Teile
Epoxyharz*)	500
Acrylsäure	180
Tetraethylammoniumbromid	1,0
Hydrochinon	0,5

*) Epoxyharz vom Phenol-Novolak-Typ; Zahlenmittel des Molekulargewichtes etwa 500, Epoxyäquivalent etwa 174.

Herstellungsbeispiel 5

Zu 174 Teilen Tolylendiisocyanat in einem Kolben wurden innerhalb von 2 h bei 20°C 116 Teile 2-Hydroxyethylacrylat zugetropft. Dann wurde die Mischung 3 h auf 30°C gehalten, was ein Addukt (B-1) ergab.

	Teile
Epoxyharz*)	500
Acrylsäure	108
Hydrochinon	0,7
Tetraethylammoniumbromid	1,5
*) Epoxyharz vom Kresol-Novolak-Typ; Zahlenmittel des Molekulargewichtes 1160, Epoxyäquivalent 210	

Die Mischung der obigen 4 Materialien wurde in einer Mischung aus 200 Teilen Diethylenglykoldimethylether und 200 Teilen Methylamylketon in einem Kolben gelöst, und die Lösung wurde 4 h auf 110°C erhitzt, was eine Epoxyesterlösung mit einer Säurezahl (des Harzes) von 0,8 ergab. Diese Lösung wurde auf 50°C abgekühlt, 290 Teile des oben erhaltenen Adduktes B-1 wurden zugefügt, und die erhaltene Mischung wurde 5 h auf 90°C erhitzt. Die IR-Analyse der erhaltenen Reaktionsmischung zeigte keinerlei Isocyanatgruppe, was deren vollständigen Verbrauch anzeigt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 50°C abgekühlt, 172 Teile Thiodiglykol und 101 Teile Acrylsäure wurde zugefügt, und die erhaltene Mischung wurde 3 h auf 80°C erhitzt, was eine Harzlösung (A-5) mit einem Feststoffgehalt von 74,5% ergab. Das Harz (als Feststoffe) hatte einen Gehalt an polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen von 3,3 Mol/kg, einen Gehalt an tertiäres Sulfonium enthaltenden Gruppen von 1,20 Mol/kg und ein Spitzenmolekulargewicht von 1200, gemessen durch GPC.

Vergleichsbeispiel 1

Das Verfahren von Herstellungsbeispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch 10 Teile Acrylsäure und 134 Teile Essigsäure anstelle der 171 Teile Acrylsäure verwendet wurden. So wurde eine Harzlösung (C-1) mit einem Feststoffgehalt von 68,5% erhalten. Das Harz (als Feststoffe) hatte einen Gehalt an polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen von 0,18 Mol/kg, einen Gehalt an tertiäres Sulfonium enthaltenden Gruppen von 1,30 Mol/kg und ein Spitzenmolekulargewicht von 1400, gemessen durch GPC.

Vergleichsherstellungsbeispiel 2

	Teile
Epoxyharz***)	500
Acrylsäure	34
Hydrochinon	4,4
***) Epoxyharz vom Kresol-Novolak-Typ; Zahlenmittel des Molekulargewichtes 2000, Epoxyäquivalent 960	

Die obigen Materialien wurden in 200 Teilen Methylisobutylketon in einem Kolben gelöst, und die Lösung wurde 8 h auf 70°C erhitzt, was eine Harzlösung (C-2) mit einem Feststoffgehalt von 73% ergab. Das Harz (als Feststoffe) hatte einen Gehalt an polymerisierbaren, ungesättigten Gruppen von 0,88 Mol/kg, einen Gehalt an quaternäres Ammonium enthaltenden Gruppen von 0,08 Mol/kg und ein Spitzenmolekulargewicht von etwa 1000, gemessen durch GPC.

Vergleichsherstellungsbeispiel 3

	Teile
Epoxyharz*)	500
Acrylsäure	108
70%ige Ameisensäure	92,4
30%iges Trimethylamin	572
Hydrochinon	0,5
*) Epoxyharz vom Kresol-Novolak-Typ; Zahlenmittel des Molekulargewichtes 500, Epoxyäquivalent 174	

Die obigen Materialien wurden in 300 Teilen Ethylenglykolmonobutylether in einem Kolben gelöst, und die

und dem gleichen Haftungstest wie zur Auswertung der anfänglichen Haftung unterworfen.

Beständigkeit gegen siedendes Wasser: Die Teststücke wurden 2 h in siedendes Wasser von 100°C eingetaucht und dann dem gleichen Test wie zur Auswertung der anfänglichen Haftung unterworfen.

Lagerbeständigkeit: Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen der Beispiele 4 bis 8 und Vergleichsbeispiele 5 bis 8 (jeweils 100 ml) wurden in Glasflaschen gegeben und nach dichtem Verschließen an einem auf 30°C gehaltenen, dunklen Ort stehen gelassen. Die Lagerbeständigkeit wurde als die Zeit bestimmt, die verstrich, bis eine deutliche Viskositätssteigerung oder Gelierung zu beobachten war.

5

10

55

60

65

Tabelle 3

Test	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel							
		5	6	7	8	5	6	7	8
Entwickelbarkeit									
400 mJ/cm ²									
90 sec.	A	A	A	A	A	D	C	D	A
180 sec.	A	A	A	A	A	D	C	D	A
800 mJ/cm ²									
90 sec.	A	A	A	A	A	D	D	C	A
180 sec.	A	A	A	A	A	D	D	D	A
anfängliche Haftung	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	80/100	100/100	90/100	100/100
Säurebeständigkeit	A	A	A	A	A	D	A	D	D
Löplattierbeständigkeit nach 3 Zyklen	NA	NA	NA	NA	NA	Blasen- bildung	NA	NA	NA
nach 8 Zyklen	NA	NA	NA	NA	NA	Blasen- bildung	NA	Blasen- bildung	Blasen- bildung
Haftung nach 8 Zyklen	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	30/100	100/100	10/100	50/100
Haftung nach Eintauchen in siedendes Wasser	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100	100/100	50/100	30/100
Lagerbeständigkeit	> 6 Mte*)	> 6 Mte	> 6 Mte	> 6 Mte	> 6 Mte	> 6 Mte	> 6 Mte	> 6 Mte	24 h

NA = keine Abnormalität

*) = Monate